

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-212412  
(P2000-212412A)

(43) 公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/3492		C 0 8 K 5/3492	
	5/49	5/49	
	7/14	7/14	
// (C 0 8 L 67/02			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-14416

(22) 出願日 平成11年1月22日(1999.1.22)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 藤田 克豊

兵庫県川西市錦松台11-9

(72) 発明者 安達 永容

兵庫県宝塚市鶴の荘23-23

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強化難燃性ポリエステル樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 難燃性、機械的強度、耐湿熱性、耐熱性、に優れており、さらに有機リン系難燃剤にて難燃化されたポリエステルにて問題である高温および高湿下における成形品外観・特性の変化が抑えられた強化難燃性ポリエステル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂：20～60重量%

(B) ビニル系樹脂：1.0～30重量%

(C) 有機リン系難燃剤：0.5～20重量%

(D) ガラス繊維：5～50重量%

上記の、(A)～(D)成分からなり、それらの合計が100重量%で配合する。

# 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の(A)～(D)成分からなり、それらの合計が100重量%であることを特徴とする難燃性ポリエステル樹脂組成物。

- (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂：20～60重量%
- (B) ビニル系樹脂：1.0～30重量%
- (C) 有機リン系難燃剤：0.5～20重量%
- (D) ガラス繊維：5～50重量%

【請求項2】下記の(A)～(E)成分からなり、それらの合計が100重量%であることを特徴とする強化難燃性ポリエステル樹脂組成物。

- (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂：20～60重量%

- (B) ビニル系樹脂：1.0～30重量%

- (C) 有機リン系難燃剤：0.5～20重量%

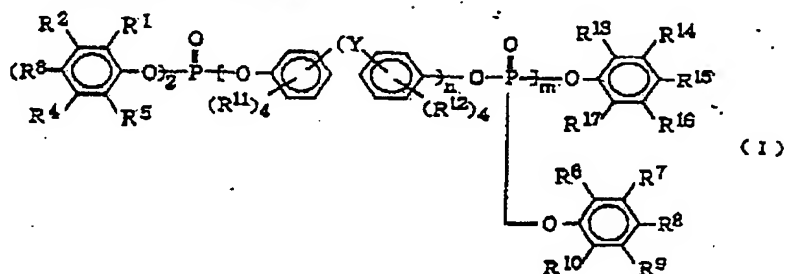
- (D) ガラス繊維：5～50重量%

- (E) メラミン・シアヌル酸付加物：4～20重量%

【請求項3】(B)成分であるビニル系樹脂がポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレート系樹脂から選ばれる1種以上のビニル系樹脂である請求項1～2記載の強化難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項4】(C)成分である有機リン系難燃剤が一般式(I)：

【化1】



(式中、R1～R17はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～4のアルキル基、Yは直接結合またはメチレン基、炭素数2～3のアルキレン基、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ もしくは $-N=N-$ である2価の結合基、nは0または1、mは1～10を示す)で表される縮合リン酸エステル系難燃剤である請求項1～3記載の強化難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高温および高湿下における成形品外観・特性の変化が小さいことが特徴である有機リン系難燃剤にて難燃化されたポリエステル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアルキレンテレフタレートなどに代表される熱可塑性ポリエステル樹脂は、その優れた特性から電気及び電子機器部品ならびに自動車部品などに広く使用されている。近年、特に電気および電子機器部品分野では、火災に対する安全性を確保するため、UL-94(米国アンダーライターズラボラトリー規格)に適合するような高度な難燃性が要求される例が多く、このため種々の難燃剤の配合が検討されている。

【0003】熱可塑性ポリエステル樹脂に難燃性を付与する場合、一般的に、難燃剤としてハロゲン系難燃剤が、必要に応じて三酸化アンチモン等の難燃助剤と併用して用いられている。しかしながら、ハロゲン系難燃剤は難燃化効果が高いものの、樹脂加工時にハロゲン系難燃剤の分解によって生成したハロゲン化合物がコンパウン

ド用押出機のシリンダーや成形用金型の表面などを腐食させたりする問題があった。このため、ハロゲン系難燃剤を全く使用しないで難燃化する方法が検討されている。このような難燃剤には、有機リン系難燃剤やトリアジン化合物(例えばメラミン・シアヌル酸付加物)等のチッソ系難燃剤の使用が種々検討されている。有機リン系難燃剤としては、トリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート等に加えて、耐熱性等の問題から、近年リン酸エステルの縮合物等比較的大きな有機リン系難燃剤が検討されている。このようなリン系難燃剤を使用した難燃性樹脂組成物としては特公昭51-19858号公報、特公昭51-39271号公報、特開昭52-102255号公報、特開平05-70761号公報、特開平05-287119号公報、特開平06-157880号公報等があげられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような難燃性の優れた材料の用途としては、電気・電子部品、ハウジング部品に使用される。これらの用途では、その使用環境は、高温および高湿度下におよぶ場合があり、このような使用条件下においても成形品外観・特性等が安定していることが要求される。これらの課題に対して、先述の技術から得られる難燃性ポリエステル樹脂組成物では、高温および高湿度下の状態にさらされることで、難燃剤として用いている有機リン系難燃剤やそれに起因する物質が、成形品の表面にブリードするため、成形品の外観、また、特性の大幅な低下を引き起こすという問題を生じ

ていることから、その改善が強く要求されていた。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、以上のような問題を改善するべく鋭意検討を重ねた結果、驚くべきことに、熱可塑性ポリエステル樹脂にビニル系樹脂および有機リン系難燃剤、ガラス繊維を特定の配合量にて使用することにより、優れた難燃性、機械強度を示し、かつ、高温・高湿度下のような厳しい使用環境下に置かれても、成形品の外観・特性の低下を抑えた難燃性樹脂組成物が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、下記の成分(A)～(D)を配合してなり、それらの合計が100重量%である難燃性ポリエステル樹脂組成物を内容とする。

(A) 熱可塑性ポリエステル樹脂：20～70重量%

(B) ビニル系樹脂：1.0～30重量%

(C) 有機リン系難燃剤：0.5～20重量%

(D) ガラス繊維：5～50重量%

さらに本発明は、(2)下記の(A)～(E)成分からなり、それらの合計が100重量%であることを特徴とする難燃性ポリエステル樹脂組成物に関する。

(A) 熱可塑性ポリエステル樹脂：20～70重量%

(B) ビニル系樹脂：1.0～30重量%

(C) 有機リン系難燃剤：0.5～20重量%

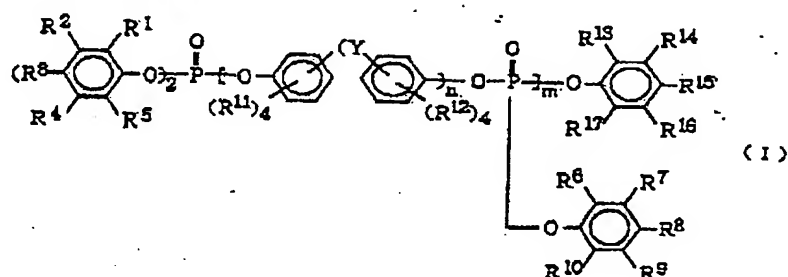
(D) ガラス繊維：5～50重量%

(E) メラミン・シアヌル酸付加物：4～20重量%

さらに本発明は、(3) (B)成分である有機リン系難燃剤が一般式(I)：

#### 【0006】

【化2】



(式中、R1～R17はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～4のアルキル基、Yは直接結合またはメチレン基、炭素数2～3のアルキレン基、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ もしくは $-N=N-$ である2価の結合基、nは0または1、mは1～10を示す)で表される縮合リン酸エステル系難燃剤である請求項1～2記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物に関する。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明で使用する(A)熱可塑性ポリエステル樹脂とは、酸成分としてテレフタル酸などの2価の酸または、エステル形成能を持つそれらの誘導体を用い、グリコール成分として炭素数2～10のグリコール、その他の2価アルコールまたは、エステル形成能を持つそれらの誘導体などを用いて得られる飽和ポリエステル樹脂をいう。これらの中でも加工性、機械的性質、電気的性質、耐熱性などのバランスに優れるという点で、ポリアルキレンテレフタレート樹脂が好ましい。これらポリアルキレンテレフタレート樹脂の具体例としてはポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリヘキサメチレンテレフタレート樹脂、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート樹脂などがあげられ、これらの中でも耐熱性、耐薬品性が優れる傾向にあるという点でポリエチレンテレフタレート樹脂が好ましい。

【0008】本発明で使用する熱可塑性ポリエステル樹脂

(A)は、必要に応じて、好ましくは、20重量%以下、特に好ましくは、10重量%以下の割合で、他の成分を共重合することができる。共重合の成分としては、公知の酸成分、アルコール成分及び/またはフェノール成分、あるいは、エステル形成能を持つこれらの誘導体を使用できる。酸成分としては、炭素数8～22の2価以上の芳香族カルボン酸、炭素数4～12の脂肪族カルボン酸、さらには、炭素数8～15の脂環式カルボン酸、およびエステル形成能を持つこれらの誘導体が挙げられる。

【0009】具体的には、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボシフェニル)メタンアントラセンジカルボン酸、4-4'-ジフェニルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マレイン酸、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、およびエステル形成能を有するこれらの誘導体が挙げられる。これらは単独あるいは2種以上を併用して用いられる。これらの中でも得られた樹脂の物性、取り扱い性、反応の容易さに優れるという理由でテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

【0010】アルコール及び／または、フェノール成分としては、炭素数2～15の2価以上の脂肪族アルコール、炭素数6～20の2価以上の脂環式アルコール、炭素数6～40の2価以上の芳香族アルコールまたはフェノール、及びエステル形成能を持つこれらの誘導体が挙げられる。

【0011】具体的には、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサジオール、デカンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、シクロヘキサジオール、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、ヒドロキノン、グリセリン、ペンタエリスリトール、などの化合物、およびエステル形成能をもつこれらの誘導体、ε-カプロラクトン等の環状エステルも使用することができる。これらの中でも得られた樹脂の物性、取り扱い性、反応の容易さに優れるという理由でエチレングリコール、ブタンジオールが好ましい。

【0012】さらにポリオキシアルキレングリコール単位を一部共重合させてもよい。ポリオキシアルキレングリコールの具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、およびこれらのランダムまたはブロック共重合体、ビスフェノール化合物のアルキレングリコール(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、及びこれらのランダムまたは、ブロック共重合体等)付加物等の変性ポリオキシアルキレングリコール等が挙げられる。これらの中では、共重合時の熱安定性が良好で、本発明の樹脂組成物から得られる成形品の耐熱性があまり低下しにくい等の理由から、分子量500～2000のビスフェノールAのポリエチレングリコール付加物が好ましい。

【0013】これら(A)熱可塑性ポリエステル系樹脂は、単独または、2種以上併用され、その量は、20～70重量%、好ましくは、25～65重量%である。20重量%未満では、熱可塑性ポリエステル樹脂が本来有する優れた特性を発揮することができず、70重量%を越えると本発明の目的である優れた特性を付与した難燃性ポリエステル樹脂を得ることができない。

【0014】上記熱可塑性ポリエステル樹脂の製造方法は、公知の重合方法、例えば熔融重縮合、固相重縮合、溶液重合等によって得ることができる。また、重合時に樹脂の色調を改良するため、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、リン酸モノメチル、リン酸ジメチル、リン酸トリメチル、リン酸メチルジエチル、リン酸トリエチル、リン酸トリスプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル等の化合物の1種または、2種以上を添加してもよい。

【0015】さらに、得られた熱可塑性ポリエステル樹脂の結晶化度を高めるために、重合時に、通常よく知ら

れた有機または、無機の各種結晶核剤を、単独または、2種以上併用してもよい。

【0016】これら(A)熱可塑性ポリエステル樹脂の固有粘度(フェノール/テトラクロロエタンが重量比で1/1の混合溶媒中、25℃で測定)は、0.4～2.0であるのが好ましく、特に0.6～1.5dl/gであるのが好ましい。前記固有粘度が0.4未満では、機械的強度や耐衝撃性が低下する傾向があり、2.0を越えると流動性が低下する傾向があり、好ましくない。

【0017】本発明で用いられる、(B)ビニル系樹脂は、組成物の熱伝導率を低減させる目的、及び組成物が高温・高湿下における成形品の外観・成形品の表面性の変化を抑える目的のために用いられるが、このほか組成物の流動性向上等の効果も得られる。(B)ビニル系樹脂とは、芳香族系ビニル化合物、不飽和ニトリル化合物、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、N-置換マレイミド、不飽和カルボン酸及び／又はその無水物、からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を重合してなる樹脂を示す。また、上記から選ばれる化合物以外に、その他共重合可能な他の単量体が共重合されていてもよい。(B)ビニル系樹脂の重合に用いられる単量体のうち、芳香族ビニル化合物としては、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、およびジビニルベンゼン等が例示される。シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、等が例示される。(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-プロピル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、およびアクリル酸ステアシル等が例示される。N-置換マレイミドとしては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド及びその誘導体、等が例示される。不飽和カルボン酸及び／又はその無水物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、等が例示される。その他共重合可能な他の単量体としては、ビニルアルキルエーテル、不飽和アミノ化合物、マレイン酸ジアルキルエステル、アリルアルキルエーテル、ジエン化合物、酢酸ビニル、等が挙げられる。ビニルアルキルエーテルとしては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルi-プロピルエーテル、ビニルn-プロピルエーテル、ビニルi-ブチルエーテル、ビニルn-ブチルエーテル、ビニルi-アミルエーテル、ビニル2-エチルヘキシルエーテル、およびビニルオクタデシルエーテル、等が、不飽和アミノ化合物としては、アク

リルアミド、メタクリルアミド、等が、マレイン酸ジアルキルエステルとしては、マレイン酸ジ $n$ -アミルエステル、マレイン酸ジ $i$ -ブチルエステル、マレイン酸ジメチルエステル、マレイン酸ジ $n$ -プロピルエステル、マレイン酸ジオクチルエステル、マレイン酸ジ $n$ -ニルエステル、等が、アリルアルキルエーテルとしては、アリルエチルエーテル、アリル $n$ -オクチルエーテル、等が、ジエン化合物としては、ジシクロペンタジエン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、フェニルプロパジエン、シクロペンタジエン、1, 5-ノルボナジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、1, 5-シクロヘキサジエン、1, 3-シクロオクタジエン、等が例示される。〔B〕ビニル系樹脂の好ましい例として、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、スチレン・アクリロニトリル共重合体、メチルメタクリレート・アクリロニトリル共重合体、スチレン・ $N$ -フェニルマレイミド共重合体、スチレン・アクリロニトリル・ $N$ -フェニルマレイミド共重合体、等が挙げられる。中でもポリスチレンが、熱伝導率の低減効果が大きいため好ましい。〔B〕ビニル系樹脂は、加工性の点から、樹脂の還元粘度が、0. 2 ~ 1. 2 dl/g (ジメチルホルムアミド溶液、30°C、濃度0. 3 g/dl) であることが好ましい。さらに好ましくは、0. 3 ~ 0. 9 dl/g である。還元粘度が、0. 2 dl/g 未満では機械的強度が低下し、1. 2 dl/g を越えると流動性が低下する傾向がある。これら〔B〕ビニル系樹脂の添加量は、1 ~ 30重量%であり、好ましくは2 ~ 25重量%、更に好ましくは5 ~ 20重量%である。30重量%を越える耐熱性が低下する傾向があり好ましくない。

【0018】本発明で使用する〔C〕有機リン系難燃剤とは、分子中にリン原子を含み、熱可塑性ポリエステル樹脂の成形加工中における分散、揮散が少ないものであれば、特に制限はなく、例えば、炭素数1 ~ 12、好ましくは、1 ~ 8の直鎖または、分岐した脂肪族基、芳香族基、脂環式基を有するアルコールまたは、フェノールのホスフェート化合物、ホスホネート化合物等の有機リ

ン化合物、含チッ素有機リン化合物等が挙げられる。

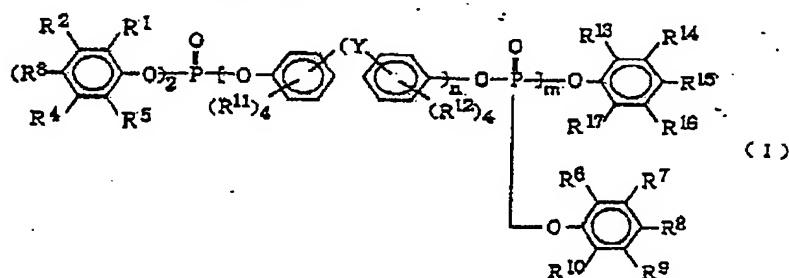
【0019】これら〔C〕有機リン系難燃剤としては、代表的には、ホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート、ホスフィンオキシド、ホスファイト、ホスホナイト、ホスフィナイト、ホスフィン等があげられる。このような有機リン系難燃剤の具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリス(ブトキシエチルホスフェート)、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリス(フェニルフェニル)ホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシリルジフェニルホスフェート、ジフェニル(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ビス(イソプロピルフェニル)フェニルホスフェート、フェニルクレジルホスフェート、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、モノイソデシルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリトリデシルホスファイト、ジブチルヒドロジエンホスファイト、トリフェニルホスフィンオキシド、トリクレジルホスフィンオキシド、メタンホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチルなど、および、例えば、後述する一般式(1)で表されるような縮合リン酸エステルなどの有機リン系化合物などがあげられる。

【0020】これらの〔C〕有機リン系難燃剤の中でも、成形加工時にそれ自体が、低揮発性でかつ熱安定性が良好で、しかも熱可塑性ポリエステル樹脂の熱安定性などの物性を損ないにくいなどの理由から、一般式

(1) :

【0021】

〔化3〕



(式中、R1 ~ R17はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1 ~ 4のアルキル基、Yは直接結合またはメチレン基、炭素数2 ~ 3のアルキレン基、-S-、-SO2-、

-O-、-CO-もしくは-N=N-である2価の結合基、nは0または1、mは1 ~ 10を示す)で表される縮合リン酸エステルおよびこれを主成分とするものが好ま

しい。R1～R17で表される炭素数1～4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルなどがあげられ、分散性の観点よりメチルが好ましい。mが大きくなると、(A)熱可塑性ポリエステルに対する分散性が低下し、難燃効果が低下する傾向があり、mは、1～10の整数が好ましく、特に1～7の整数が好ましい。

【0022】すなわち、各置換ベンゼン環を1つ以上もったジヒドロキシ化合物とリン酸と各置換フェノールが類が結合したものが好ましく、各置換ベンゼン環を1つ以上もったジヒドロキシ化合物の例としては、レゾルシノール類、ハイドロキノン類、ビスフェノール類、ビスフェノール類などがあげられ、各置換フェノール類の例としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、トリメチルフェノールなどがあげられる。

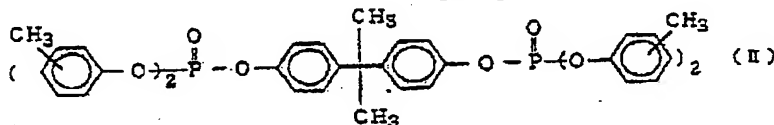
【0023】前記縮合リン酸エステル具体例としては、例えば、レゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェート、メチルレゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェート、メチルレゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェート、ハイドロキノンビス(ジフェニル)ホスフェート、ビスフェノールビス(ジフェニル)ホスフェート、ビスフェノールAビス(ジフェニル)ホスフェート、ビスフェノールSビス(ジフェニル)ホスフェート、レゾルシノールビス(ジクレジル)ホスフェート、メチルレゾルシノールビス(ジクレジル)ホスフェート、ハイドロキノンビス(ジクレジル)ホスフェート、ビスフェノールビス(ジクレジル)ホスフェート、下記式(II)で表されるビスフェノールAビス(ジクレジル)ホスフェート、ビスフェノールSビス(ジクレジル)ホスフェート、レゾルシノールビス[(ジ-エチルフェニル)ホスフェート]

、メチルレゾルシノールビス[(ジ-エチルフェニル)ホスフェート]、ハイドロキノンビス[(ジ-エチルフェニル)ホスフェート]、ビスフェノールビス[(ジ-エチルフェニル)ホスフェート]、ビスフェノールAビス[(ジ-エチルフェニル)ホスフェート]、ビスフェノールSビス[(ジ-エチルフェニル)ホスフェート]、下記式(III)で表されるレゾルシノールビス[(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート]、メチルレゾルシノールビス[(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート]、下記式(IV)で表されるハイドロキノンビス[(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート]、ビスフェノールビス[(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート]、ビスフェノールAビス[(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート]、ビスフェノールSビス[(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート]、レゾルシノールビス[(ジ-2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフェート]、メチルレゾルシノールビス[(ジ-2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフェート]、ハイドロキノンビス[(ジ-2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフェート]、ビスフェノールビス[(ジ-2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフェート]、ビスフェノールAビス[(ジ-2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフェート]、ビスフェノールSビス[(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート]およびこれらの縮合物などがあげられる。

【0024】これらの中でも、熱安定性、耐湿熱性が優れるとともに、成形時の金型などの金属部分に対する汚染性が低いため、下記式(II)～(IV)で表される縮合リン酸エステル及びこれらの縮合物が好ましい。

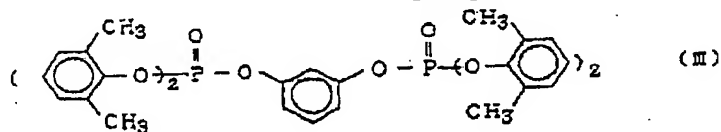
【0025】

【化4】



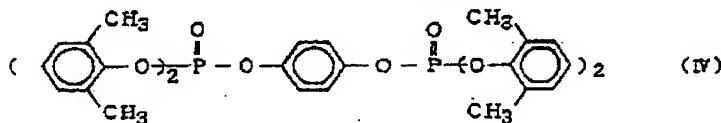
【0026】

【化5】



【0027】

【化6】



これらの有機リン系難燃剤は単独あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。2種以上組み合わせて使用する

場合には、組み合わせは限定されない。例えば、構造の異なるもの、および/または、分子量の異なるものなど

が任意に組み合わせられる。これらの (C) 有機リン系難燃剤の添加量は、難燃性ポリエステル樹脂組成物中 0.5~20重量%であり、好ましくは、1~20重量%であり、特に好ましくは、2~15重量%である。添加量が、1重量%未満であると難燃性が低下する傾向にあり、一方、20重量%を越えると機械的強度、耐湿熱性、耐熱性が低下する傾向にある。本発明で使用する

(D) メラミン・シアヌル酸付加物とは、メラミン(2, 4, 6-トリアミノ-1, 3, 5-トリアジン)とシアヌル酸(2, 4, 6-トリヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン)および/またはその互変異体が形成する化合物である。メラミン・シアヌル酸付加物は、メラミンの溶液とシアヌル酸の溶液を混合して塩を形成させる方法や一方の溶液に他方を加えて溶解させながら塩を形成させる方法等によって得ることが出来る。メラミンとシアヌル酸の混合比には特に限定はないが、得られる付加物が熱可塑性ポリエステル樹脂の熱安定性を損なわない点から、等モルに近い方がよく、特に1:1が好ましい。メラミン・シアヌル酸付加物の平均粒子径は、特に限定されないが、得られる組成物の強度特性、成形加工性を損なわない点から 0.01~250 $\mu$ mが好ましく、特に、0.5~200 $\mu$ mが好ましい。

【0028】これら (D) メラミン・シアヌル酸付加物の添加量は、4~20重量%であり、好ましくは、5~18重量%、さらに好ましくは、6~16重量%である。添加量が、4重量%未満では、難燃性が低下する傾向にあり、一方20重量%を越えると、機械的強度、耐湿熱性が低下する傾向にある。

【0029】本発明で使用する (E) ガラス繊維は、通常一般的に使用されている公知のガラス繊維を用いることが出来るが、作業性の観点で、集束剤にて処理されたチョップドストランドガラス繊維を用いるのが好ましい。また、樹脂とガラス繊維との密着性を高めるため、ガラス繊維の表面をカップリング剤で処理したものが好ましく、バインダーを用いたものであってもよい。

【0030】前記カップリング剤としては、例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン化合物が、またバインダーとしては、例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等が好ましく使用されるが、これらに限定されるものではない。これらガラス繊維は1種または2種以上併用して使用することが出来る。これら (E) ガラス繊維の繊維径は1~20 $\mu$ m、繊維長は0.01~50mmが好ましい。繊維径が1 $\mu$ m未満であると添加しても期待するような補強効果が得られない傾向があり、繊維径が20 $\mu$ mを超えると成形品の表面性や流動性が低下する傾向があり、好ましくない。また、繊維長が0.01mm未満であると添加しても期待するような樹脂補強効果が得られない傾向があり、繊維長が50mmを超えると成形品の表面性、流動性が低下する傾向があり、好

ましくない。これら (E) ガラス繊維の使用量は、5~50重量%であり、好ましくは6~45重量%であり、特に好ましくは7~40重量%である。(E) ガラスの使用量が5重量%未満であると十分な機械的強度や耐熱性が得られない傾向があり、一方使用量が、50重量%を超えると押出加工性が低下する傾向があり、好ましくない。

【0031】本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物は、難燃性のさらなる改良のため、赤燐等の難燃剤や難燃助剤を配合しても良い。なかでも赤燐系難燃剤においては、種々の方法で表面を被覆処理した安定化赤リン系難燃剤が、通常未処理の赤リンを用いた場合と比較して、成形加工時の臭気発生が抑えられたり、耐湿熱性が改善されるなどの点から好ましく使用できる。さらに劣化防止の安定剤として、エポキシ系安定剤、ヒンダードフェノール化合物、ホスファイト化合物、チオエーテル化合物等を配合しても良い。なかでもエポキシ系安定剤は、機械的強度、耐湿熱性を改善される等の点から好ましく使用できる。さらに又、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、結晶核剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤、他のポリマー、強化剤等を本発明の目的を損なわない程度に配合することが出来る。

【0032】本発明の組成物の製造方法は特に限定されるものではない。例えば上記成分、及び他の添加剤、樹脂、等を乾燥後、単軸、2軸等の押出機のような熔融混練機にて、熔融混練する方法等により製造することが出来る。また、配合剤が液体である場合は、液体供給ポンプなどを用いて2軸押出機に途中添加して製造することもできる。

【0033】本発明の組成物は各種の成形法により種々の形態、例えば各種成形品、シート、パイプ、ボトル等の成形することが出来る。しかも、優れた難燃性、機械的強度、耐熱性、高温・高湿下における成形品外観・成形品表面性の変化を抑え、熱伝導率が低くものであることから、家電、OA機器等の電子・電気部品、ハウジング等の射出成形品等に好適に使用される。特に高温・高湿下にて使用されるような電気機器、電気機器部品の用途等に好適に使用される。

【0034】

【実施例】次に実施例をあげて本発明の組成物を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1) (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂として対数粘度(フェノール/テトラクロロエタンが重量比で1/1である混合溶媒中、25℃で測定、以下同様)が0.65 d l / g で十分に乾燥したポリエチレンテレフタレート(a-1)を43.5重量%、(B) ビニル系樹脂としてスチレン樹脂(商品名: 新日鐵化学工業株式会社製エスチレンG13)(b-1)を15.0重量%、(C) 有機リン系難燃剤としてビスフェノールAビス(ジクレジル)ホスフ

エート(c-1)(商品名:大八化学株式会社製CR747)を8.0重量%、(E)メラミン・シアヌル酸付加物としてメラミンシアヌレート(d-1)(商品名:日産化学株式会社製MC440)を15.0重量%、さらに安定化赤リン系難燃剤としてフェノール樹脂で表面コートした赤燐(商品名:燐化学工業株式会社製ノーバエクセル140:赤リン含有量95%)を2.5重量%、安定剤としてビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ株式会社製エピコート828)を0.5重量%、テトラキスメチレン-3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシハイドロシナメートメタン(商品名:旭電化株式会社製アダカスタブAO-60)0.5重量%をドライブレンドした。この混合物をシリンダー温度250~280℃に設定したベント式45mmφ同方向2軸押出機(商品名:日本製鋼所株式会社製TEX44)のホッパーに供給するとともに、(E)ガラス繊維(e-1)(日本電気硝子株式会社製T-195H/P)15.0重量%をサイドフィダーを用い押出機の途中から添加して、熔融混練することでペレットを得た。得られたペレットを140℃で3時間乾燥後、射出成形機(型締め圧:75トン)を用いて、シリンダー温度:280℃~250℃、金型温度:100℃にて下記試験片を成形した。

・厚さ6.4mm、1.6mmバー(各々、長さ:127mm、幅:12.7mm)

・厚さ3.2mmのASTM1号ダンベル

・120mm×120mm、厚さ3mmの平板

これらの試験片を用い、下記基準に従って物性を評価した。結果を表1に示す。

【0035】<難燃性>UL-94規格に従って、厚さ1.6mmバーの難燃性を評価した。なお、難燃性評価結果のnot-VはUL-94規格不適合であることを示す。

【0036】<機械的強度>ASTMD-638に従って、厚さ3.2mmのASTM1号ダンベルの引張強度を評価した。

<耐湿熱性の改善効果>ASTM1号ダンベルを121℃、100%RHの条件で24時間処理した後、ASTMD-638と同様の方法にて強度を測定し、処理前の同サンプルに対する強度保持率(%)を算出し、評価した。強度保持率が高いほど、耐湿熱性の改善が大きいと判断できる。

【0037】<耐熱性>ASTMD-648に従って、荷重1.82MPaにて、厚さ6.4mmバーの荷重たわみ温度[HDT]を評価した。

【0038】<熱伝導率>120×120×3mm厚み

平板について英弘精機株式会社製 熱伝導率測定装置HC-072を用いて熱伝導率を測定した。

【0039】<高温・高湿処理後の成形品外観>3mm厚み平板を121℃、100%RHの条件で24時間処理した後、成形品の表面外観を下記基準にて観察した。

○:成形品の外観に変化は、見られない。

△:成形品表面に粉状のブリード物が見られる。

×:成形品表面に液体状のブリード物が見られる。

【0040】(実施例2~5および比較例1~5)各配合剤を表1に示した量に変更した以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。ただし、配合剤は以下のものを用いた。評価結果を表1に示す。

【0041】(A)熱可塑性ポリエステル樹脂として

・対数粘度が0.75dl/gであるポリエチレンテレフタレート樹脂(a-2)

・対数粘度が0.85dl/gであるポリブチレンテレフタレート樹脂(a-3)

(B)ビニル系樹脂として

・スチレン樹脂(商品名:新日鐵化学工業株式会社製エスチレンG14)(b-2)・ポリメチルメタクリレート樹脂(商品名:三菱レーヨン株式会社アクリペットMD)(b-3)

(C)有機リン系難燃剤として

・レゾルシノールビス(ジ-2,6-キシルル)ホスフェート(商品名:大八化学工業株式会社製PX200)(c-2)

・ハイドロキノビス(ジ-2,6-キシルル)ホスフェート(商品名:大八化学工業株式会社製PX201)(c-3)実施例と比較例表2を比較して明らかなように、本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物は難燃性、機械的強度、耐湿熱性、耐熱性、に優れており、さらに有機リン系難燃剤にて難燃化されたポリエステルにて問題である高温および高湿下における成形品外観・特性の変化が抑えられており、優れていることがわかる。

【0042】

【発明の効果】本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物は、難燃性、機械的強度、耐湿熱性、耐熱性、に優れており、さらに有機リン系難燃剤にて難燃化されたポリエステルにて問題である高温および高湿下における成形品外観・特性の変化が抑えられている。従って、本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物は、特に高温・高湿下の使用環境下にて用いられる電気・電子部品等の成形材料として好適に使用でき、工業的に有用である。

【0043】

【表1】



【表1】実施例および比較例

			実施例					比較例				
			1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
配合 処方	(A)熱可塑性ポリエステル	P-1	43.5			50.0	58.0	58.5	64.0		21.5	28.5
		P-2		59.0								
		P-3			35.0					45.0		
	(B)ビニル系樹脂	B-1	15.0								15.0	30.0
		B-2		5.0		15.5	15.5					
		B-3			10.0							
	(C)有機リン系難燃剤	C-1	8.0					8.0			30.0	8.0
		C-2		7.0		4.0	4.0		7.0			
		C-3			14.0					14.0		
	(D)ガラス繊維	D-1	15.0	20.0	30.0	20.0	20.0	15.0	20.0	30.0	15.0	15.0
特 性	(E)メラミン系アスル酸付加物	E-1	15.0	8.0	10.0	6.0		15.0	8.0	10.0	15.0	15.0
	安定化赤リン		2.5			3.0	3.0	2.5			2.5	2.5
	ポリオラフルオレフィン					0.5	0.5					
	エポキシ系安定剤		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	フェノール系安定剤		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	UL94	UL	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-2	Not-V
	引張強度(MPa)	MPa	90	102	125	94	98	91	103	124	51	53
	耐湿熱後引張強度	MPa	74	80	98	70	73	53	81	83	38	40
	強度保持率	%	82.2	78.4	78.4	74.5	74.5	58.2	59.2	50.8	74.5	75.5
	HDT	℃	203	210	215	225	219	208	212	219	151	143
高温・高温処理後の成形品外観	熱伝導率		4.5	4.8	4.8	4.7	4.9	4.9	5.1	5.3	4.8	4.8
			○	○	○	○	○	×	×	△	×	×

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C 08 L 57:00)

識別記号

F I

ターム(参考)

Fターム(参考) 4J002 BC01X BC03X BC04X BC06X  
 BC08X BC09X BF01X BF02X 30  
 BG04X BG05X BG06X BG10X  
 BG13X BH02X BK00X BL00X  
 BL01X BL02X CE00X CF01W  
 CF03W CF04W CF05W CF06W  
 CF07W CF08W CF10W CF16W  
 CF17W CQ01Y DL008 EU187  
 EU197 EW036 EW046 EW136  
 EW146 FA048 FB138 FB148  
 FD020 FD030 FD050 FD090  
 FD100 FD13Y FD130 FD136 40  
 FD160 FD170 GQ00

2000-212412

[Claims]

[Claim 1] A flame retardant polyester resin composition, comprising the following ingredients (A) through (D), the total amount of which is 100 wt%.

(A) 20 to 60 wt% of a thermoplastic polyester resin.

(B) 1.0 to 30 wt% of a vinyl-based resin

(C) 0.5 to 20 wt% of an organic phosphorus-based flame retarder

(D) 5 to 50 wt% of glass fibers.

[Claim 2] A reinforced flame retardant polyester resin composition, comprising the following ingredients (A) through (E), the total amount of which is 100 wt%.

(A) 20 to 60 wt% of a thermoplastic polyester resin

(B) 1.0 to 30 wt% of a vinyl-based resin

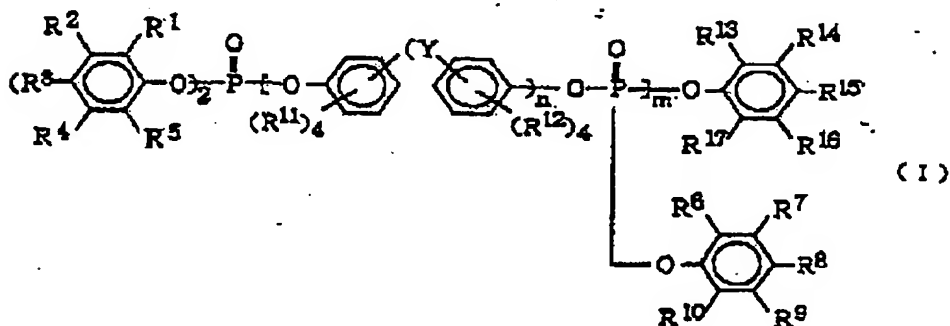
(C) 0.5 to 20 wt% of an organic phosphorus-based flame retarder

(D) 5 to 50 wt% of glass fibers

(E) 4 to 20 wt% of melamine cyanuric acid addition product

[Claim 3] A reinforced flame retardant polyester resin composition, according to claim 1 or 2, wherein the organic phosphorus-based flame retarder as the ingredient (C) is a condensed phosphoric ester-based flame retarder represented by the general formula (I)\*

[Chemical compound 1]



(where  $R^1$  to  $R^{17}$  denote, respectively independently, a hydrogen atom or alkyl group with 1 to 4 carbon atoms; Y denotes a direct bond, methylene group, alkylene group with 2 or 3 carbon atoms, or a divalent bond group selected from -S-, -SO<sub>2</sub>-, -O-, -CO- and -N=N-; n denotes 0 or 1; and m denotes 1 to 10).

[0001]

[Technical field to which the invention pertains] The present invention relates to a polyester resin composition made flame retardant by an organic phosphorus-based flame retarder, and having such a feature that the molded article obtained from it little changes in appearance and properties at high temperature and high humidity.

[0007]

[Modes for carrying out the invention] The thermoplastic polyester resin (A) used in this invention refers to a saturated polyester resin obtained by using a divalent acid such as terephthalic acid or any of its ester-formable derivatives as an acid component and a glycol with 2 to 10 carbon atoms or any of other dihydric alcohols or any of its ester-formable derivatives, etc. as a glycol component. As the saturated polyester resin, a polyalkylene terephthalate resin is preferred, since it is excellent in the balance among processability, mechanical properties, electric properties, heat resistance, etc. Examples of the polyalkylene terephthalate resin include polyethylene terephthalate resin, polybutylene terephthalate resin, polyhexamethylene terephthalate resin, polycyclohexanedimethylene terephthalate resin, etc. Among them, polyethylene terephthalate resin is preferred, since it tends to be excellent in heat resistance and chemicals resistance.

[0017] The vinyl-based resin (B) used in this invention is used for the purpose of lowering the thermal conductivity of the

composition and for the purpose of inhibiting the change of the appearance of the molded article obtained from the composition and the change of the surface properties of the molded article respectively at high temperature and high temperature. In addition, the vinyl-based resin (B) can also provide an effect of enhancing the flowability of the composition, etc.